ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 5 : C08G 73/02, C07C 211/63 C07C 279/12, 323/25 A01N 33/12, A23L 3/34 C02F 1/50

(11) Numéro de publication internationale:

WO 90/09405

A1

(43) Date de publication internationale:

23 août 1990 (23.08.90)

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/BE90/00009

(22) Date de dépôt international:

15 février 1990 (15.02.90)

(30) Données relatives à la priorité:

8900149 15 février 1989 (15.02.89)

BE

- (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf CA US): FABRI-COM AIR CONDITIONING S.A. [BE/BE]; 138-144, rue du Monténégro, B-1060 Bruxelles (BE).
- (71)(72) Déposant et inventeur (CA US seulement): LEGROS, Alain [BE/BE]; 11, rue Docteur-Maître, B-6290 Nalinnes (BE).

- (74) Mandataire: VANDERPERRE, Robert; Bureau Vander Haeghen, 63, avenue de la Tolson d'Or, B-1060 Bruxelles (BE).
- (81) Etats désignés: AT, AT (brevet européen), AU, BB, BE (brevet européen), BF (brevet OAPI), BG, BJ (brevet OAPI), BR, CA, CF (brevet OAPI), CG (brevet OAPI), CH, CH (brevet européen), CM (brevet OAPI), DE, DE (brevet européen), DK, DK (brevet européen), ES, ES (brevet européen), FI, FR (brevet européen), GA (brevet OAPI), GB, GB (brevet européen), HU, IT (brevet européen), JP, KP, KR, LK, LU, LU (brevet européen), MC, MG, ML (brevet OAPI), MR (brevet OAPI), MW, NL, NL (brevet européen), NO, RO, SD, SE, SE (brevet européen), SN (brevet OAPI), SU, TD (brevet OAPI), TG (brevet OAPI), US.

Publiée

Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.

(54) Title: AMMONIUM COMPOUND, COMPOSITION CONTAINING IT AND DESINFECTION METHOD

(54) Titre: COMPOSE D'AMMONIUM, COMPOSITION LE CONTENANT ET PROCEDE DE DESINFECTION

$$\begin{array}{c|c}
R_{1,0} & R_{1,x} \\
R_{0} & N^{+} & R_{3,x} & N^{+} \\
Y_{0} & R_{2,0} & Y_{x} & R_{2,x}
\end{array}$$

(1

(57) Abstract

The invention relates to a quaternary ammonium compound having the formula (1), said compound containing one or a plurality of biguanide groups, at least one radical R_0 , R_6 , $R_{1,y}$ or $R_{2,y}$ for y comprised between 0 and n, represents a radical containing from 10 to 22 carbon atoms.

(57) Abrégé

Composé d'ammonium quaternaire de formule (1), ce composé pouvant contenir un ou plusieurs groupes biguanides, au moins un radical R_0 , R_6 , $R_{1,y}$ ou $R_{2,y}$ pour y compris entre 0 et n désigne un radical contenant de 10 à 22 atomes de carbone.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| ΤA | Autriche | ES | Espagne | MG | Madagascar |
|------------|-----------------------------------|----|-----------------------------------|----|---------------------|
| ΑU | Australie | Fī | Finlande | ML | Mali |
| BB | Barbade | FR | France | MR | Mauritanie |
| BE | Belgique | GA | Gabon | MW | Malawi |
| BF | Burkina Fasso | GB | Royaume-Uni | NL | Pays-Bas |
| BG | Bulgaric | HU | Hongrie | NO | Norvège |
| BJ | Bénin | IT | Italie | RO | Roumanie |
| BR | Brésil | JP | Japon | SD | Soudan |
| CA | Canada | KP | République populaire démocratique | SE | Suéde |
| Œ | République Centraficaine | | de Corée | SN | Sénégal |
| C G | Congo | KR | République de Corée | SU | Union soviétique |
| СH | Suime | и | Liechtenstein | TD | Tchad |
| CM | Cameroup | LK | Sri Lanka | TG | Togo |
| DΕ | Allemagne, République fédérale d' | ш | Luxembourg | US | Etats-Unix d'Améric |
| DK | Denemark | MC | Monaco | | |

COMPOSE D'AMMONIUM, COMPOSITION LE CONTENANT ET PROCEDE DE DESINFECTION

Abrégé de l'invention

La présente invention est relative à un composé d'ammonium quaternaire répondant à la formule suivante :

$$\begin{array}{c|c}
R_{1,0} & R_{1,x} \\
R_{0} & N^{+} & R_{3,x} & N^{+} \\
Y_{0}^{-} & R_{2,0} & Y_{x}^{-} & R_{2,x} \\
\end{array}$$

111

dans laquelle:

n est un nombre entier, ce nombre étant supérieur ou égal à 1 lorsque le composé ne contient pas de groupe(s) biguanide(s);

20

25

10

x est un nombre compris entre 1 et n ;

R_o et R₆ qui peuvent être identiques ou différents désignent un radical hydrocarboné éventuellement insaturé et éventuellement substitué, ce radical contenant de 1 à 22 atomes de carbone et pouvant contenir un ou plusieurs groupes biguanides ;

R_{1.v}, R_{2.v} pour y compris entre 0 et n désignent un groupe hydrocarboné éventuellement ramifié, insaturé et/ou substitué par un ou plusieurs halogènes ou par un groupement hydrocarboné, 5 pouvant contenir jusqu'à 22 atomes carbone ainsi qu'un ou plusieurs groupes biguanides, R_{1,y} et/ou R_{2,y} pouvant être reliés respectivement \hat{a} $R_{1,y+1}$ et/ou $R_{1,y-1}$ et \hat{a} $R_{2,y+1}$ et/ou R_{2,y-1}; au moins un radical R_o, R₆, R_{1,y} ou R_{2,y} désigne un radical contenant de 10 à 22 10 atomes de carbone ;

R_{3,x}, pour x compris entre 1 et n, désigne un groupe hydrocarboné éventuellement insaturé et/ou ramifié pouvant contenir jusqu'à 10 atomes de carbone ainsi qu'un ou plusieurs groupes biguanides, ou un groupe de formule :

- (CH₂)_s S (CH₂)_t - (CH₂)_s S S (CH₂)_t - (CH₂)_s S 0 (CH₂)_t ou encore un groupe de formule <math>-(CH₂)_s O (CH₂)_t, lorsque le composé contient au moins un groupe biguanide
- où s et t sont des nombres entiers,
 ces groupes étant éventuellement substitués par des
 groupements hydrocarbonés,
- $R_{3,x}$ pouvant être identique ou différent de $R_{3,x+1}$, et

 Y_{0}^{-} et Y_{x}^{-} désignent un anion, de préférence, un atome d'halogène, le poids moléculaire de ce composé étant compris entre 1000 et 4500.

Elle a encore pour objet :

- une composition destinée à la désinfection de liquides et/ou de surfaces ou à la conservation d'aliments ou de boissons, cette composition contenant au moins un composé d'ammonium suivant l'invention, et
 - un procédé de désinfection.

10

Etat de la technique

On connaît des compositions désinfectantes

15 contenant un composé d'ammonium quaternaire et un ion de cuivre. Ces compositions connues ont un poids moléculaire important et ne permettent pas une destruction rapide et efficace de bactéries telles que l'Acinetobacter Calcoaceticus lwoffi ou encore

20 l'Acetobacter hansenii.

La présente invention vise à remédier à ces inconvénients.

Elle a entre autres pour objet une composition désinfectante qui permet de détruire rapidement et de façon efficace des bactéries difficiles à détruire telles que l'Acetobacter hansenii et le Pseudomonas stutzeri.

30

Elle a également pour objet une composition ne présentant pas les problèmes de dégradations dues à la température ou à une oxydation.

5 Elle a encore pour objet une composition ne présentant aucun problème d'odeur.

Description de l'invention

La présente invention est relative à un composé d'ammonium quaternaire répondant à la formule suivante :

dans laquelle :

25 n est un nombre entier, ce nombre étant supérieur ou égal à 1 lorsque le composé ne contient pas de groupe(s) biguanide(s);

x est un nombre compris entre 1 et n ;

R_O et R₆ qui peuvent être identiques ou différents 30 désignent un radical hydrocarboné éventuellement insaturé et éventuellement substitué, ce radical contenant de 1 à 22 atomes de carbone et pouvant contenir un ou plusieurs groupes biguanides ; R_{1,y}, R_{2,y} pour y compris entre 0 et n désignent un groupe hydrocarboné éventuellement ramifié, insaturé et/ou substitué par un ou plusieurs halogènes ou par un ou plusieurs groupements hydrocarbonés

5 R_{1,y} et R_{2,y} pouvant contenir jusqu'à 22 atomes de carbone, ainsi qu'un ou plusieurs groupes biguanides,

 $R_{1,y}$ et/ou $R_{2,y}$ pouvant être reliés respectivement à $R_{1,y+1}$ et/ou $R_{1,y-1}$ et à $R_{2,y+1}$ et/ou $R_{2,y-1}$;

R_{3,x} pour x compris entre 1 et n, désigne un groupe hydrocarboné éventuellement insaturé et/ou ramifié pouvant contenir jusqu'à 10 atomes de carbone ainsi 15 qu'un ou plusieurs groupes biguanides, ou un groupe de formule:

 $-(CH_2)_s - s - (CH_2)_t -$ - $(CH_2)_s - s - s - (CH_2)_t -$

20 - $(CH_2)_s$ - S O - $(CH_2)_t$ - , ou encore un groupe de formule - $(CH_2)_s$ - O - $(CH_2)_t$ - lorsque le composé contient au moins un groupe biguanide

où s et t sont des nombres entiers,

25 ces groupes étant éventuellement substitués par des groupements hydrocarbonés,

 $R_{3,x}$ pouvant être identiques ou différents de $R_{3,x+1}$;

30 Y- et Y- désignent un anion, de préférence, un atome d'halogène.

le poids moléculaire de ce composé étant compris entre 1000 et 4500.

De préférence , au moins un radical R_0 , R_6 , R_1 , ou R_2 , du composé suivant l'invention contient de 10 à 22 et en particulier de 12 à 16 atomes de carbone.

5

Selon une particularité du composé suivant l'invention $R_{1,y}$ et $R_{1,y+1}$ et/ou $R_{2,y}$ et $R_{2,y+1}$, pour au moins un y compris entre O et n-1, sont reliés entre eux et forment un groupe identique à $R_{3,y+1}$

10

Avantageusement, pour au moins un x compris entre 1 et n, $R_{3,x}$ désigne un groupe

-
$$(CH_2)_w$$
 - avec w compris entre 1 et 10 ;

15

ou

-
$$CH_2$$
 - CH_2 , un des

20

substituants $-CH_2$ - pouvant être en position ortho, méta ou para ; ou

25

30

dans laquelle D désigne un atome d'hydrogène ou un radical C_{1-4} alkyl,

Stage Con-

c et d sont des nombres entiers inférieurs à 5 dont l'un peut avoir une valeur égale à 0, tandis que la somme c + d est au moins égale à 1 et au maximum égale à 8,

5

le radical pouvant contenir au maximum deux doubles liaisons; ou

10

15

La présente invention a encore pour objet une composition destinée à la désinfection de liquides et/ou surfaces ou à la conservation d'aliments ou boissons, cette composition contenant un composé de formule 1 suivant l'invention.

20

Selon une caractéristique de la composition suivant l'invention, elle contient au moins un ion d'un métal choisi parmi le fer, le cuivre, l'argent ou un mélange de tels ions.

. J.

25

Selon une autre caractéristique de la composition suivant l'invention, elle contient égalément un composé d'ammonium quaternaire de formule générale

30

$$\begin{array}{c|c}
R_{0} & R_{1,0} \\
R_{0} & R_{3,x} & R_{1,x} \\
Y_{0} & R_{2,0} & Y_{x} & R_{2,x}
\end{array}$$
(2)

35

25

35

dans laquelle n, x, y_o, y_x, R_o, R₆, R_{1,x} et R_{2,x} pour x compris entre O et n ont les significations données cidessus et dans laquelle R_{3,x} désigne un groupe hydrocarboné éventuellement insaturé et/ou ramifié pouvant contenir jusqu'à 10 atomes de carbones, ou un groupe de formule :

$$- (CH2)s - S - (CH2)t
- (CH2)s - O - (CH2)t
10 - (CH2)s - S - S - (CH2)t
- (CH2)s - S O - (CH2)t$$

où s et t sont des nombres entiers, ces groupes étant éventuellement substitués,

15 le poids moléculaire de ce composé étant inférieur à 5000, et, de préférence, compris entre 1000 et 4500.

De préférence, R_0 et/ou R_6 et/ou $R_{1,y}$ et/ou $R_{2,y}$ du deuxième composé désignent un radical contenant de 10 à 22 atomes de carbone.

Lorsque $R_{\rm O}$ et $R_{\rm 6}$ des composés d'ammoniums sont substitués, ils sont de préférence substitués par un ou plusieurs halogènes ou par un ou plusieurs groupements hydrocarbonés.

 ${\bf R_o}$ et ${\bf R_6}$ désignent avantageusement un groupe contenant 16 atomes de carbone.

Dans une forme de réalisation de la composition suivant l'invention, $R_{1,y}$ et $R_{1,y+1}$ du deuxième composé , pour au moins un y compris entre 0 et n-1, sont reliés entre eux et forment un groupe identique à $R_{3,v+1}$.

Dans une autre forme de réalisation R_2 , y et R_2 , y + 1 du deuxième composé, pour au moins un y compris entre 0 et n - 1, sont reliés entre eux et forment un groupe identique à R_3 . y + 1°

5

Selon une particularité de la composition suivant l'invention, s et t sont des nombres entiers compris entre 1 et 3.

Selon une autre particularité de la composition suivant l'invention, R_{3,x} du deuxième composé pour au moinx un x compris entre l et n, désigne un groupe :

15

- $(CH_2)_w$ avec w compris entre 1 et 10

20

- CH₂

25

un des substituants $-CH_2$ - pouvant être en position ortho, méta ou para

ou

30

dans laquelle D désigne un atome d'hydrogène ou un radical $C_{1 - 4}$ alkyl,

c et d sont des nombres entiers inférieurs à 5 dont l'un peut avoir une valeur égale à 0, tandis que la somme c + d est au moins égale à 1 et au maximum égale à 8,

le radical pouvant contenir au maximum deux doubles liaisons;

10

ou

$$-\left\langle \bigcirc \right\rangle$$
 $-\text{CH}_{\overline{2}}$

15

quant à $R_{1,v}$ et $R_{2,v}$, pour au moins un v compris entre 0 et n, ils désignent un radical alkyl inférieur, de préférence - CH_3 , où un radical - CH_2 - CH_2 - OH.

20

25

Dans une forme de réalisation particulière de la composition suivant l'invention, le rapport en poids du premier composé de formule 1 ayant un poids moléculaire compris entre 1000 et 4500 et du composé de formule 2 ayant un poids moléculaire inférieur à 5000 est compris entre 0,1 et 10, de préférence entre 0,5 et 6.

Dans une autre forme, les composés de formule 1 et 2 ont un poids moléculaire compris entre 1000 et 30 4500, le rapport en poids de ces composés étant d'environ 1.

La présente invention a également pour objet un procédé de désinfection dans lequel on ajoute au 35 moins une composition suivant l'invention ou dans lequel

14 1/2 1

Company of the

on met en contact une surface à désinfecter avec au moins une composition suivant l'invention.

Elle a encore pour objet un procédé de conservation de boissons ou d'aliments dans lequel on ajoute auxdites boissons une composition suivant l'invention ou dans lequel on injecte dans lesdits aliments une composition suivant l'invention ou dans lequel on trempe lesdits aliments dans une composition suivant l'invention.

D'autres particularités et détails de l'invention ressortiront de la description détaillée suivante d'exemples de composition.

15

35

EXEMPLES DE SYNTHESE

Exemple 1

On a mélangé 6,58 g de N,N,N',N' tétraméthylisopropanol diamine, avec 5,63 g de 1,2 dibromoéthane et 30,9 ml d'eau.

On a porté le mélange à 60° C et on a agité 25 ledit mélange à cette température pendant 12 heures.

On a ensuite porté le mélange à 85° C et on y a ajouté 9,16 g de bromohexadecane.

On a agité la solution pendant 24 heures,

On a ensuite dilué la solution obtenue avec une quantité d'eau correspondant à 20 fois le poids de la solution et on a traité ladite solution au charbon actif. La composition ainsi obtenue n'est pas une composition suivant l'invention puisque $R_{3,x}$ n'est pas un groupe hydrocarboné éventuellement substitué par un groupement hydrocarboné.

5

Cette composition présentait une faible solubilité dans l'eau.

Le composé d'ammonium avait un poids 10 moléculaire de 1425.

Exemple 2

De façon similaire à l'exemple 1, on a préparé une composition suivant l'invention à partir de 5,86 g de N,N,N',N' tétraméthylpropane diamine, 5,63 g de 1,2-dibromoéthane et 9,16 g de 1-bromo hexadecane. Le composé d'ammonium avait un poids moléculaire de 1370.

20

La composition obtenue, après dilution, avait une coloration blanchâtre et contenait 7,25 % de matière sèche.

25 Exemple 3

En utilisant le mode opératoire décrit dans l'exemple 1, on a préparé une composition suivant l'invention à partir de 3,91 g de N,N, N',N' tétraméthylpropane diamine, 2,82 g de 1,2-dibromoéthane, 34,5 ml d'eau et 9,16 g de 1 -bromohexadecane. Le composé d'ammonium quaternaire avait un poids moléculaire de 1059.

Après dilution de la composition et le traitement de celle-ci au charbon actif, la composition contenait 6,39 % de matière sèche.

5 Exemple 4

On a opéré comme dans l'exemple 3 si ce n'est qu'on a utilisé 4,39 g de N, N, N', N' tétraméthyle isopropanol diamine à la place des 3,91 g de N, N, N', N' tétraméthylpropane diamine.

La composition a été purifiée au charbon actif et à la concentration après dilution de la composition était de 6,34 %.

15

Le poids moléculaire du composé d'ammonium quaternaire était d'environ 1091.

Exemple 5

20

On a agité 14,77 g de N,N,N',N' tétraméthylhexane diamine (0,086 mole) et 11,54 g de 1,3-dibromopropane (0,057 mole) dans 60 ml d'eau pendant 3 heures à une température de 60°C.

25

On a porté ensuite le mélange à 90° C et on a ajouté à ce mélange 17,45 g (0,057 mole) de 1 - bromohexadecane. Ce nouveau mélange a été maintenu sous agitation pendant 24 heures.

30 Le rendement de la réaction était supérieur à 90 %.

Le poids moléculaire du composé d'ammonium quaternaire était de 1531.

On a agité 17,92 g de N,N,N',N' tétraméthylhexane diamine (0,1 mole) et 18,37 g de 1,3 dibromopropane (0,09 mole) pendant 2 heures dans 60 ml d'eau à 60° C.

On a ensuite porté le mélange à une température de 90°C et on a ajouté 7,94 g de 1-10 bromohexadecane (0,026 mole). On a maintenu le mélange sous agitation pendant 24 heures.

La solution aqueuse a été purifiée par passage dans une colonne de charbon actif.

15

Le poids moléculaire du composé d'ammonium quaternaire était de 3402.

Exemple 7

20

On a préparé un polymère d'ammonium quaternaire comme dans l'exemple 6. Toutefois les 0,026 moles de 1-bromohexadecane ont été remplacées par 0,026 mole de 1-bromodecane.

25

La composition obtenue était moussante et légèrement jaune. Le rendement de la réaction était de 96 %.

30 Le polymère d'ammonium avait un poids moléculaire de 3234.

On a mélangé dans 73,35 g d'eau 77,54 g de N,N,N',N'-tétraméthylhexane diamine et 60,57 g de 1,3-dibromopropane. Ce mélange a été maintenu sous agitation à température ambiante. Une réaction exothermique a été observée.

Après 12 heures de réaction, on a ajouté 50 ml d'eau et on a porté le mélange à 60°C pendant 3 heures. On a obtenu ainsi une composition contenant environ 200 g de polymère hydrosoluble.

Exemple 9

15

5

On a ajouté à 28,3 g de la solution du polymère de l'exemple 8, 6,64 g de bromodécane et 15,5 ml d'eau. On a porté la température du mélange à 90°C pendant 24 heures.

20

La composition obtenue contenait un polymère hydrosoluble ayant un poids moléculaire d'environ 1363.

Exemple 10

25

On a mélangé à 85°C 17,23 g de N,N,N',N'-tétraméthylhexane diamine, 61,07 g de 1-bromohexadécane et 70 ml d'eau. Ce mélange a été maintenu sous agitation pendant 24 heures. La composition obtenue qui contenait un composé d'ammonium quaternaire a été purifiée sur du charbon actif.

Le rendement de la réaction était supérieur à 90 %.

30

Le composé d'ammonium quaternaire obtenu dans cet exemple est un produit présentant une activité antibactérienne.

5 Exemple 11

On a préparé un polymère d'ammonium de la manière décrite dans l'exemple 6, mais on a remplacé le 1-bromohexadécane (0,026 mole) par du 1-bromododécane (0,026 mole).

Le produit final a été purifié sur charbon actif.

Le rendement global de la réaction était de 96 %.

Le poids moléculaire du polymère préparé était d'environ 3290.

Exemple 12.

20

10

On a ajouté à 28,3 g de la solution aqueuse de polymère de l'exemple 8, 7,48 g de 1-bromododécane et 14,2 ml d'eau.

On a maintenu le mélange sous agitation et à une température de 90°C pendant 24 heures. Après purification par passage sur charbon actif et après dilution, on a obtenu une composition contenant 9,87 % de matière sèche. Le poids moléculaire du composé obtenu était de 1419.

172,3g* de N,N,N',N'- tétraméthylhexane diamine et 201,9 g* de 1,3-dibromopropane ont été mis en réaction pendant 182 heures à 25°C dans 550 ml d'un mélange* contenant 80 % de diméthylformamide et 20 % d'eau. Après cette réaction, on a précipité le polymère à l'aide d'acétone anhydre. Le rendement de la réaction a été de 80 % et le polymère contenait 41,37 % de 10 bromure.

(* soit une solution 2 molaire pour chaque réactif).

Le poids moléculaire de ce polymère était de 8412.

15

Exemple 14

On a préparé un réactif intermédiaire en mélangeant en quantité stoechiométrique du tribomure de 20 phosphore et du 2,2' dithiodiéthanol dans un milieu éther. On a chauffé ce mélange à reflux (40°C) et sous agitation pendant 18 heures. Le mélange de réaction a été lavé deux fois et on a évaporé l'éther. On a récupéré ainsi 3,5 g de réactif intermédiaire.

25

On a ensuite ajouté à de l'eau 4,31 g de N,N,N',N' tétraméthylhexane diamine et 3,5 g du réactif intermédiaire et on a porté ce mélange à 60° C (chauffage à reflux et sous agitation) pendant 24 heures. Ensuite on a ajouté 7,64 g de bromohexadécane et on a porté le mélange à 90°C pendant 24 heures (chauffage à reflux et sous agitation).

Le mélange ainsi obtenu était limpide, 35 incolore et visqueux.

Le composé d'ammonium obtenu avait un poids moléculaire de 1235, et répondait à la formule :

Exemples 15 à 29

On a préparé divers composés en mélangeant 15 les réactifs suivants :

25 R₁- X

On a porté ce mélange à une température comprise entre 30 et 100°C pendant 24 heures (à reflux). Ensuite on a ajouté audit mélange un réactif 30 R_4 -X et on a chauffé à reflux le mélange à une température comprise entre 50°C et 120°C pendant 24 heures.

Le tableau suivant donne les produits ou composés que l'on a préparés, ces produits ayant la formule :

TABLEAU

| | <u> </u> | | | | | |
|----|----------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------|
| | X = Br | | | | | |
| | Exemple | R ₁ | R ₂ | R ₃ F | R ₄ Poid | ls |
| 5 | | - | - | 3 | | culaire |
| | | | | | | |
| | | | | | · | |
| | | | | | | |
| 10 | | | | _ | | |
| 10 | 15 | ^C 16 ^H 33 | ^С 3 ^Н 6 | C ₂₂ H ₄₅ | CH ₃ | 1201 |
| | 16 | с ₁₆ н ₃₃ | ^С 3 ^Н 6 | -сн ₂ -(о) | CH ₃ | 983 |
| | 17 | ^C 18 ^H 37 | ^С 3 ^Н 6 | C ₁₆ H ₃₃ | CH ₃ | 1174 |
| | 18 | с ₁₈ н ₃₇ | с ₃ н ₆ | C18H37 | CH ₃ | 1201 |
| | 19 | C ₁₈ H ₃₇ | С́з ^н 6 | С ₂₂ Н ₄₅ | CH ₃ | 1258 |
| 15 | 20 | C ₁₆ H ₃₃ | C ₆ H ₁₂ | C ₁₆ H ₃₃ | CH ₃ | 1202 |
| | 21 | C ₁₆ H ₃₃ | C ₆ H ₁₂ | C ₁₈ H ₃₇ | CH ² | 1230 |
| | 22 | C ₁₆ H ₃₃ | C ₆ H ₁₂ | C ₂₂ H ₄₅ | CH ³ | 1286 |
| | 23 | C ₁₆ H ₃₃ | C ₆ H ₁₂ | -CH ₂ -(0) | CH ³ | 997 |
| | 24 | C ₁₆ H ₃₃ | C ₆ H ₁₂ | -СH ₂ -(6) | C ₁₆ H ₃₃ | 1222 |
| 20 | 25 | C ₁₈ H ₃₇ | C ₆ H ₁₂ | C ₁₆ H ₃₃ | CH | 1257 |
| | 26 | C ₁₈ H ₃₇ | C ₆ H ₁₂ | C ₁₈ H ₃₇ | CH ₃ | 1286 |
| | 27 | C ₁₈ H ₃₇ | C ₆ H ₁₂ | C ₂₂ H ₄₅ | CH ₃ | 1342 |
| | 28 | C ₁₈ H ₃₇ | C ₆ H ₁₂ | $-CH_2 - \langle 0 \rangle$ | CH ₃ | 1053 |
| | 29 | C ₂₂ H ₄₅ | C ₆ H ₁₂ | C ₂₂ H ₄₅ | CH ₃ | 1454 |
| 25 | | ~~ 4J | 0 12 | 42 43 | 3 | |

On a fait réagir en milieu aqueux 2,23 g de dicyanamide de sodium et 10,95 g de p-iodoaniline à 120°C pendant 24 heures. On a alors ajouté au mélange 2 ml d'HCl concentré et ensuite 8,62 g de tétraméthyl diamine hexane. Après avoir chauffé ce mélange à 50°C pendant 24 heures, on a ajouté 15, 27 g de bromohexadécane et on a porté le mélange à 90°C pendant 24 heures.

Après décantation, on a éliminé le surnageant aqueux et on a lavé à l'eau le produit décanté.

15 Ce produit répond ait à la formule suivante :

20

25

30

et avait un poids moléculaire de 1460

On a fait réagir sous atmosphère d'argon 2,23 g de dicyanamide de sodium et 6,04 g de bromohexane 5 à 140 ° C pendant 10 heures.

Après avoir ajouté au mélange 4,3 g de piodoaniline, on a maintenu le mélange à 240° C pendant
15 heures. On a ensuite ajouté 2 ml d'HCl concentré, de
10 l'eau et 2,15 g de tétraméthyl 1,6 diamine hexane avant
de porter le mélange à 90° C pendant 10 heures.

On a ainsi récupéré par décantation un produit qui après lavage à l'eau répondait à la formule 15

25

30

(poids moléculaire : 1133).

On a fait réagir en milieu aqueux sous atmosphère d'azote 2,23 g de dicyanamide de sodium avec 8,6 g de p-iodoaniline à 140°C pendant 10 heures.

Après avoir ajouté 2 ml HCl concentré de l'eau et 2,15 g de tétraméthyl diamine hexane, on a maintenu la température du mélange à 70°C pendant 15 heures. Ensuite on a ajouté au mélange 6,74 g de bromohexadecane et on a porté la température du mélange à 90°C, tempérautre que l'on a maintenue pendant 10 heures.

On a récupéré du milieu un composé que l'on a lavé avec de l'eau.

Le composé répondait à la formule suivante (poids moléculaire 1553) :

20

10

Exemple 33

On a fait réagir à 110°C pendant 24 heures du 1-bromo docosane avec un excès de diméthylamine dans un milieu aqueux.

On a ensuite bouilli ce mélange dans un milieu basique et par extraction à l'éther et distillation on a récupéré un réactif intermédiaire.

On a fait réagir 2,23 g de .cyanamide de sodium avec 8,6 g de p-iodioaniline à 140° C pendant 10 heures et sous atmosphère d'argon.

On a alors ajouté 2 ml d'HCl concentré, de l'eau et 6,74 g d'hexadécyl diméthylamine.

On a porté la température du mélange à 70° C .pendant 15 heures et on a ajouté 8,84 g de 20 réactif intermédiaire.

Le mélange a alors été porté à 90°C pendant 10 heures.

On a récupéré ainsi un produit de formule :

35 (poids moléculaire 1034).

EXEMPLE D'UTILISATION

Pour effectuer ces essais, on a utilisé la méthode bien connue de dilutions successives dans des tubes à essais et ensemencement sur un milieu de culture tryptone-glucose-extract agar et en utilisant un polyphosphate comme neutralisant.

Les essais de désinfection d'eau dont il est 10 question ci-dessous ont été effectués dans de l'eau de ville ayant une dureté d'environ 35° F, préalablement filtrée sur un filtre millipore de 0,22µ, après trois repiquages successifs de chacune des souches.

L'action inattendue résultant de l'utilisation d'au moins un composé d'ammonium de formule 1 de préférence en association avec des ions de cuivre et/ou d'argent est illustrée dans les exemples suivants dans lesquels la vitesse de destruction de divers micro-organismes tels que ceux infestant les eaux de piscines de natation.

Dans le cas où la composition suivant l'invention est utilisée pour la désinfection d'eau de piscines, on utilise à raison de 0,5 à 10 ppm (parties par million) de composé d'ammonium par rapport au poids du milieu aqueux à désinfecter et à raison de 0,5 à 5 ppm de cuivre et de 1 à 50 ppb (parties par milliard) d'argent.

Exemple I

On a traité une eau contenant 490.000 germes/ml de Streptocoque faecalis ATCC 6569 par diverses compositions. Les résultats des traitements sont donnés dans le tableau I suivant :

TABLEAU I

| Quantité et nature | temps de | % de |
|-----------------------|-----------|---|
| des ingrédients | contact | bactérie |
| ajoutés | minutes · | restante |
| - 0,5 ppm du composé | 5 | 2,45 |
| de l'exemple 10 + | | |
| 3 ppm du composé | | |
| de l'exemple 6 | | |
| - idem + 1 ppm Cu | 5 | 0,84 |
| + 5 ppb Ag | | |
| - 1 ppm Cu + 5 ppb Ag | 5 | <u>+</u> 100 |
| - 1,5 ppm du composé | 5 | 0,39 |
| de l'exemple 1 + | • | ,,,,, |
| 1,5 ppm du composé | | |
| de l'exemple 2 | | |
| - idem + 1 ppm Cu | 5 | 0,0006 |
| + 5 ppb Ag | | ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,, |

Cet exemple montre que l'utilisation d'un 35 composé d'ammonium quaternaire ayant un poids moléculaire

compris entre 1000 et 4500 en mélange avec un autre composé d'ammonium quaternaire ayant un poids moléculaire compris entre 1000 et 4500 avec du cuivre et de l'argent permet une destruction plus rapide du Streptocoque faecalis par rapport à celle obtenue en utilisant un composé d'ammonium quaternaire ayant un poids moléculaire compris entre 1000 et 4500 en mélange avec un autre composé d'ammonium quaternaire ayant un poids moléculaire inférieur à 1000, avec du cuivre et de l'argent.

10

Exemple II

On a traité une eau contenant 620.000 germes/ml d'Escherichia coli ATCC 11229 par diverses compositions.

15 Le tableau II suivant reprend les résultats de ces traitements.

TABLEAU II

| 20 | Quantité et nature des ingrédients ajoutés | temps de contact minutes | % de bactéries restantes |
|----|---|--|--------------------------------|
| 25 | - 0,5 ppm du composé de l'exemple 10 + 3 ppm du composé de l'exemple 2 | 5 1 : : : : : : : : : : : : : : : : : : : | 7 |
| 30 | - idem + 1 ppm Cu + 5 ppb Ag | 5 | 0,1 |
| | - 1 ppm Cu + 5 ppb Ag | 5 | 100 |

5

Exemple III

On a traité une eau contenant 920.000 germes/ml de Staphylocoque aureus ATCC 6538 par diverses compositions. Les résultats de ces traitements sont donnés dans le tableau III suivant :

TABLEAU III

| 10 | | | |
|------------|---|----------|-----------------|
| | Quantité et nature | temps de | % de |
| | des ingrédients | contact | bactéries |
| | ajoutés | minutes | restantes |
| 15 | + 1 ppm Cu | 5 | 100 |
| | + 5 ppb Ag | 30 | 100 |
| 20 | 0,5 ppm du composé de l'exemple 10 + 3 ppm du composé | 5 | 13,58 |
| | de l'exemple 6 | 30 | 2,00 |
| | idem + 1 ppm Cu + 5 ppb Ag | 5 | 1,2 |
| 25 | | 30 | 0,0005 |
| | 1,5 ppm polymère exemple 5+ 1,5 ppm polymère exemple 6 | 5 | 6,80 6,80 |
| 30 | - idem + 1 ppm Cu + 5 ppb Ag | 5 | 0,58 |
| | 1,5 ppm polymère exemple 7 | 5 | 16,3 |
| | 1.5 ppm polymère exemple 9 | 15 30 | 1,45 0,125 |
| 3 5 | | | 1 |

Suite du TABLEAU III

| | Quantité et nature | temps de | % de |
|----|-----------------------------|----------|----------------|
| | des ingrédients | contact | bactériés |
| 5 | ajoutés | minutes | restantes |
| | | | , . |
| | idem + 1 ppm Cu + 5 ppb Ag | 5 | 0,23 |
| | 1 | 15 | 0,000 |
| 10 | | 30 | 0,000 |
| | 1,5 ppm polymère exemple 11 | 5 | 11,95 |
| | 1,5 ppm polymère exemple 12 | 15 | 0,002 |
| | | 30 | 0,000 |
| 15 | | | |
| | idem + 1 ppm Cu + 5 ppb Ag | 5 | 0.006 |
| | | 15 | 0,000 |
| | 1 | 30 | 0,000 |
| 20 | | | |

Exemple IV

On a traité une eau contenant 310.000 germes/ml de Streptococus faecalis ATCC 6569 avec des polymères des exemples 1 à 4.

TABLEAU IV

| | Quantité et nature | temps de | % de |
|----|-------------------------------|---------------------------------------|-----------|
| | des ingrédients | contact | bactéries |
| _ | ajoutés | minutes | restantes |
| 5 | | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | |
| | 3 ppm polymère exemple 2 | 5 | |
| | • | _ | 16 |
| | + 1 ppm Cu | 15 | 0,023 |
| 10 | 1 | 30 | 0,0013 |
| 10 | | | |
| | 3 ppm polymère exemple 1 | 5 | 90 |
| | | 15 | 72 |
| | + 1 ppm Cu | 30 | 32 |
| | 1 | | 1 |
| 15 | 3 ppm polymère exemple 3 | 5 | 2,5 |
| | İ | 15 | 0,012 |
| | + 1 ppm Cu | 30 | 0,0006 |
| | | - | 1 |
| 20 | 3 ppm polymère exemple 4 | 5 | 61 |
| 20 | 1 | 15 | 32 |
| | + 1 ppm Cu | 30 - | 5 |
| | | | |

25 Exemple V

On a isolé une souche bactérienne dans une piscine médicale et on a déterminé que cette souche était un Acinobacter calcoaceticus lwoffi. La concentration initiale en germes était de 135.000 germes/ml.

TABLEAU V

| | Quantité et nature des ingrédients ajoutés | temps de contact minutes | <pre>% de bactéries restantés</pre> |
|---|--|--------------------------------|-------------------------------------|
| | 3 ppm polymère exemple 3 + 1 ppm Cu | 120 | 0,000 |
| 0 | 3 ppm polymère _ exemple 4-+ 1 ppm Cu | 120 | 0,23 |

15 Exemple VI

On a traité une eau contenant 210.000 germes/ml de Acetobacter hansenii déterminé par le Laboratoire J. SIMON - Bierges - Belgique.

20

Ces germes ont été isolées dans une piscine couverte. Les résultats du traitement de cette eau sont donnés dans le tableau VI suivant :

TABLEAU VI

| % de |
|-----------|
| bactéries |
| restantes |
| |
| |
| 17 |
| 1,04 |
| 0,000 |
| • |
| 69 |
| 23 |
| 4,5 |
| |
| 19 |
| 0,38 |
| 0,000 |
| |
| 137 |
| 231 |
| 461 |
| |
| 105 |
| 98 |
| 117 |
| |

De plus, on a remarqué que le traitement 30 desdits germes par les polymères des exemples 1 et 13 provoquait le dégagement d'odeurs nauséabondes.

Exemple VI

On a traité une eau contenant des germes de Pseudomonas Stujeri provenant d'une piscine avec 3 ppm d'un composé de formule :

et 1 ppm d'ion Cu.

15

Les résultats de ces essais sont donnés dans le tableau suivant :

| 1 | ļ | 1 |
|----|-------------|---------------------|
| n | poids | * de bactéries |
| | moléculaire | restantes après 120 |
| | 1 | minutes |
| ļ | | |
| | | |
| 4 | 2280 | 0,00004 |
| 5 | 2654 | 0,00004 |
| 12 | 5300 | 0,001 |
| 19 | 7900 | 1,2 |
| | 1 | 1 |

5

Exemple VIII

De manière similaire à l'exemple VIII, une eau de piscine contenant des germes d'Acetobacter Hansenii a été traitée par 3 ppm d'un composé de formule

15 et 1 ppm de Cu.

Les résultats de ces essais sont donnés dans le tableau suivant :

20

| | 1 | | | | |
|----|---------|-----|----------|---|--|
| 25 | composé | n . | · - | % des germes restants après 2 heures | |
| | | | hansenii | lwoffi | |
| 30 | H | 8 | 30 | 50 | |
| | J | 12 | 0,004 | 0,003 | |
| | K | 16 | 0,022 | 0,0009 | |
| | l | | | | |

Exemple IX

Après stérélisation de filtres en papier Whatman (qualité 4), on a traité ceux-ci au moyen de diverses solutions. Le tableau suivant donné les traitements subis par les différents papiers-filtre.

| 10 | Filtre | Traitement , |
|-----|--------------|---|
| 15 | A | Aucun |
| | B | le filtre a été plongé pendant 10 minutes dans une solution à 1 % |
| 20 | | du composé K de l'exemple IX et a ensuite été rincé 3 fois avec 100 ml d'eau |
| 25 | C | le filtre a été plongé pendant 1000 minutes dans une solution à 1 % du composé K de l'exemple IX et à 0,01 % Ag [†] et rincé trois fois avec 100 ml d'eau distillée. |
| 7.0 | | J. 60 (20) |

On a préparé une suspension de Staphylococcus Aureus (ATCC 6538) contenant environ 2 10^4 germes/ml.

- On a placé 1 ml de cette suspension sur un milieu tryptone-glucose-extrait agar. Après avoir déposé sur ledit milieu le papier on a placé ledit milieu dans une chambre d'incubation (37° C).
- On a ainsi remarqué que les bactéries 10 croissent dans le milieu ainsi que sur le filtre A, tandis que la croissance des bactéries est empechée sur les filtres B et C.
- Ainsi les produits et compositions suivant

 l'invention adhérent au papier et ne diffusent pas dans
 le milieu. Un papier traité par une composition suivant
 l'invention peut dès lors être considéré comme une
 barrière efficace au passage de bactéries.
- Plus de 72 heures après le traitement, le papier filtre traité possédait toujours des propriétés antibactériennes.

Exemple X

25

30

On a traité une eau de piscine contenant 540 000 germes/ml d'Acinetobacter calcoaceticus lwoffi avec 2 ppm d'un composé choisi parmi les composés des exemples 30 à 33 et 1 ppm de Cu et une eau de piscine contenant 440 000 germes/ml de Pseudomonas stuzeri avec 2 ppm d'un composé choisi parmi les composés des exemples 30 à 33 en combinaison avec 10 ppb d'argent.

10

Ces essais ont montré que l'Acinetobacter calcoaceticus et le Pseudomonas stutzeri étaient détruits très rapidement. Ainsi, au plus tard 4 heures après le début du traitement, moins de 0,00001 % du nombre de germes présents au début du traitement restait dans le milieu.

Des essais sur des souches de champignons que l'on retouve aux abords des piscines telles que Trichophyton rubrum ou Chrysosporium Keratinophilium ont montré l'action fongicide en 24 heures du composé de l'exemple 30 dissous dans l'eau à une concentration moindre que 50 ppm en présence de 30 ppm de Cu et 100 ppb de Ag.

15

20

L'invention a donc aussi pour objet une composition fongicide à usage externe par exemple pour le traitement de champignons se développant sur le corps humain ou sur le corps d'un animal, cette composition contenant au moins un composé suivant l'invention et, de préférence, un agent favorisant la pénétration dudit composé. Un tel agent est par exemple de l'éthanol ou un autre alcool.

Dans le cas où la composition ou le procédé suivant l'invention sont appliqués à la désinfection d'eau, on utilise, de préférence au moins un polymère d'ammonium quaternaire de formule 1 tel que défini plus Ŝ haut, à raison de 0,5 à 1000 parties par million (ppm) du milieu aqueux à désinfecter. Quant aux ions métaux, tels que le cuivre et l'argent, qui peuvent être produits au sein de ce milieu aqueux par électrolyse ou par addition à celui-ci de sels hydrosolubles de ces métaux, tels que sulfate, chlorure, nitrate, etc, ils 10 sont utilisés, de préférence, à des concentrations de 0,5 à 5 ppm pour les ions de cuivre et de 1 à 50 ppb (parties par milliard), plus particulièrement de 1 à 10 ppb pour les ions d'argent.

15

Lorsqu'on doit désinfecter des surfaces, la composition suivant l'invention est projetée ou pulvérisée sur lesdites surfaces.

Il va de soi que pour désinfecter des surfaces, il est également possible de tremper les surfaces à désinfecter dans un bain.

La composition suivant l'invention est 25 également utile pour la conservation d'aliments ou de boissons puisqu'elle permet une destruction rapide des germes au moyen de très faible quantité et qu'elle reste efficace pendant une longue période de temps.

On a préparé une composition similaire à celle de l'exemple 5, si ce n'est que l'on a utilisé une eau minérale vendue en bouteilles de 1,5 litre pour la préparation d'une solution contenant ladite composition et pour la dilution de ladite solution.

Cette solution diluée additionnée de cuivre et d'argent a ensuite été ajoutée dans des bouteilles d'eau vendues dans le commerce de sorte que l'eau contenait moins de 1 ppm de polymère, de préférence environ 0,5 ppm de polymère, environ 0,4 ppm de cuivre et 5 ppb d'argent.

Les résultats de l'utilisation de cette composition pour la conservation de boissons sont donnés dans le tableau VII suivant :

TABLEAU VII

| Quantité et nature | x | nombre dė |
|-------------------------|--------|--------------|
| des ingrédients | heures | |
| ajoutés | | germes res- |
| | | tants |
| | | (type pseudo |
| i I | | monas) aprê |
| | | x heures |
| I | | 241.24 |
| eau de commerce | | * - * |
| + 0,5 ppm polymère exem | -1 | |
| + 0,4 ppm cuivre | | 3000 |
| | . 2 | 0 |
| + 5 ppm argent | 2000 | 0 |
| eau de commerce | 0 | 3000 |
| | 2 | 5000 |
| | 2000 | 6000 |

La composition suivant l'invention peut, vu la faible quantité nécessaire pour obtenir la destruction rapide des germes, être utilisée dans la conservation de boissons, d'aliments, etc.

5

10

La composition suivant l'invention peut ainsi être ajoutée pendant l'étape de cuisson de confitures, peut être injectée dans des aliments. On peut également imprégner ou imbiber des aliments d'une composition suivant l'invention en trempant lesdits aliments dans un bain contenant ladite composition ou en pulvérisant sur lesdits aliments ladite composition.

De façon avantageuse, la composition suivant 15 l'invention peut être utilisée pour le dégraissage et la stérilisation de la laine.

Les composés suivant l'invention peuvent être utilisés dans des savons, dentifrices, shampooings, pansements médicaux, pour la conservation d'aiguilles de seringues, de verres de contact, pour la stérilisation d'enzymes extraits de bactéries sans risque de dénaturation, pour la protection du bois, pour la conservation d'hydrocarbures, pétrole, papiers, cotons, pour la destruction de bactéries sulfato-réductrices, pour des traitements agricoles, antifongiques, etc.

REVENDICATIONS

1. Composé d'ammonium quaternaire répondant à la formule suivante :

5

$$R_{0} = \begin{bmatrix} R_{1,0} & R_{1,x} \\ I & I \\ I & I \\ Y_{0}^{-} & R_{2,0} & X_{x}^{-} & R_{2,x} \end{bmatrix} R_{6}$$

10

(1)

dans laquelle :

n est un nombre entier, ce nombre étant supérieur ou égal à 1 lorsque le composé ne contient pas de groupe(s) biguanide(s);

x est un nombre compris entre 1 et n :

R_o et R₆ qui peuvent être identiques ou différents désignent un radical hydrocarboné éventuellement insaturé et éventuellement substitué, ce radical contenant de 1 à 22 atomes de carbone et pouvant contenir un ou plusieurs groupes biguanides;

25

30

R_{1,y'} R_{2,y} pour y compris entre 0 et n désignent un groupe hydrocarboné éventuellement ramifié, insaturé et/ou substitué par un ou plusieurs halogènes ou par un groupement hydrocarboné, R_{1,y} et R_{2,y} pouvant contenir jusqu'à 22 atomes de carbone ainsi qu'un ou plusieurs groupes biguanides, R_{1,y} et/ou R_{2,y} pouvant être reliés

respectivement à $R_{1,y+1}$ et/ou $R_{1,y-1}$ et à $R_{2,y+1}$ et/ou $R_{2,y-1}$; au moins un radical R_{0} , R_{6} , $R_{1,y}$ ou

- R_{2,y} désigne un radical contenant de 10 à 22 atomes de carbone lorsque le composé ne contient pas de groupes biguanides ;
- R_{3,x}, pour x compris entre 1 et n, désigne un groupe hydrocarboné éventuellement insaturé et/ou ramifié pouvant contenir jusqu'à 10 atomes de carbone ainsi qu'un ou plusieurs groupes biguanides, ou un groupe de formule :
- (CH₂)_s S (CH₂)_t - (CH₂)_s S S (CH₂)_t - (CH₂)_s S 0 (CH₂)_t ou encore un groupe de formule <math>- (CH₂)_s O (CH₂)_t, lorsque le composé contient au moins un groupe biguanide
- où s et t sont des nombres entiers,
 ces groupes étant éventuellement substitués par des
 groupements hydrocarbonés,
- $R_{3,x}$ pouvant être identique ou différent de $R_{3,x+1}$ et

 Y_{O}^{-} et Y_{X}^{-} désignent un anion, de préférence, un atome d'halogène, le poids moléculaire de ce composé étant compris entre 1000 et 4500.

2. Composé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'au moins un radical R_0 , R_6 , R_1 , y ou R_2 , y contient de 10 à 22 atomes de carbone.

- 3. Composé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'au moins un radical R_0 , R_6 , R_1 , y ou R_2 , y contient de 12 à 16 atomes de carbone.
- 5 4. Composé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que pour au moins un y compris entre 0 et n-1, R₁, y et R₁, y+1 ou/et R₂, y et R₂, y+1 sont reliés entre eux et forment un groupe identique à R₃, y+1.
 - 5. Composé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que $R_{1,y}$ et $R_{1,y+1}$ et/ou $R_{2,y}$ et $R_{2,y+1}$ forment un groupe $(CH_2)_2$ -.
- 15 6. Composé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que R_{3,x} est un groupe de formule -CH₂ CH₂ CH₂ lorsque x est un nombre pair tandis que R_{3,x} est un groupe de formule -(CH₂)₆- lorsque x est un nombre impair, ou inversément.
 - 7. Composé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que s et t sont des nombres entiers compris entre 1 et 3.
- 25 8. Composé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que pour au moins un x compris entre 1 et n, R_{3,x} désigne un groupe
- -(CH₂)_w avec w compris entre 1 et 10;

ou

-
$$CH_2$$
 - CH_2 , un des

substituants -CH₂- pouvant être en position ortho, méta ou para ; ou

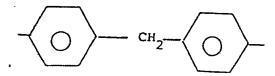
5

10

dans laquelle D désigne un atome d'hydrogène ou un radical C_{1} _ 4 alkyl,

c et d sont des nombres entiers inférieurs à 5 dont l'un peut avoir une valeur égale à 0, tandis que la somme c + d est au moins égale à 1 et au maximum égale à 8,

le radical pouvant contenir au maximum deux doubles 20 liaisons; ou



- 9. Composition destinée à la désinfection de liquides et/ou surfaces ou à la conservation d'aliments ou boissons, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un composé suivant l'une quelconque des 30 revendications précédentes.
- 10. Composition suivant la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un ion d'un métal choisi parmi le fer, le cuivre, l'argent ou un 35 mélange de tels ions.

11. Composition suivant l'une quelconque des revendications 9 et 10, caractérisée en ce qu'elle contient également un deuxième composé d'ammonium quaternaire de formule générale

5

10

$$\begin{array}{c|c}
R_{1,0} & R_{1,x} \\
R_{0} & N^{+} & R_{3,x} & N^{+} \\
Y_{0}^{-} & R_{2,0} & Y_{x}^{-} & R_{2,x}
\end{array}$$

15

(2)

20

dans laquelle :

n est un nombre entier supérieur ou égal à 1 ;

25

x est un nombre compris entre 1 et n :

R_O et R₆ qui peuvent être identiques ou différents désignent un radical hydrocarboné éventuellement insaturé et éventuellement substitué, ce radical contenant de 1 à 22 atomes de carbone, et

R_{1,y}, R_{2,y} pour y compris entre 0 et n désignent un groupe hydrocarboné éventuellement ramifié, insaturé et/ou substitué par un ou plusieurs halogènes ou par un groupement hydrocarboné, R₁, respectively.

et $R_{2,y}$ pouvant contenir jusqu'à 22 atomes de carbone, $R_{1,y}$ et/ou $R_{2,y}$ pouvant être reliés respectivement à $R_{1,y+1}$ et/ou $R_{1,y-1}$ et à $R_{2,y+1}$ et/ou $R_{2,y-1}$;

5

 Y_{o} et Y_{x} désignent un anion, de préférence un atome d'halogène, et

R_{3,x} désigne un groupe hydrocarboné éventuellement 10 insaturé et/ou ramifié pouvant contenir jusqu'à 10 atomes de carbone, ou

un groupe de formule :

15 -
$$(CH_2)_s$$
 - 0 - $(CH_2)_t$ -
- $(CH_2)_s$ - S - $(CH_2)_t$ -
- $(CH_2)_s$ - S - S - $(CH_2)_t$ -
- $(CH_2)_s$ - S 0 - $(CH_2)_t$ -

où s et t sont des nombres entiers,
ces groupes étant éventuellement substitués,
le poids moléculaire de ce composé étant inférieur
à 5000, et, de préférence, compris entre 1000 et
4500.

- 12. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'au moins un radical désigné par R_o, R₆, R_{1,y} ou R_{2,y} du deuxième composé d'ammonium quaternaire désigne un radical contenant de 10 à 22 30 atomes de carbone.
- 13. Composition suivant l'une quelconque des revendications 11 et 12, caractérisée en ce que R_O et R_O du deuxième composé d'ammonium désignent un radical 35 contenant de 12 à 16 atomes de carbone.

- 14. Composition suivant la revendication 13, caractérisée en ce que R_{0} et R_{6} contiennent un même nombre d'atomes de carbone.
- 5 15. Composition suivant la revendication 14, caractérisée en ce que R_{0} et R_{6} contiennent 16 atomes de carbone.
- 16. Composition suivant l'une quelconque des revendications 11 à 15, caractérisée en ce que, pour au moins un y compris entre 0 et n-1, R₁, y et R₁, y + 1 ou/et R₂, y et R₂, y+1 du deuxième composé d'ammonium sont reliés entre eux et forment un groupe identique à R₃, y + 1.
 - 17. Composition suivant la revendication 16, caractérisée en ce que $R_{1,y}$ et $R_{1,y+1}$ et $R_{2,y}$ et $R_{2,y+1}$ forment un groupe de formule $-(CH_2)_2$.
 - 18. Composition suivant l'une quelconque des revendications 11 à 15, caractérisée en ce que R_{3,x} du deuxième composé d'ammonium est une groupe de formule CH₂-CH₂-CH₂- lorsque x est un nombre pair tandis que R_{3,x} est un groupe de formule (CH₂)₆- lorsque x est un nombre impair, ou inversément.
- 19. Composition suivant la revendication 11 ou 12, caractérisée en ce que s et t sont des nombres entiers 30 compris entre 1 et 3.
 - 20. Composition suivant la revendication 11 ou 12, caractérisée en ce que pour au moins un x compris entre 1 et n, $R_{3.x}$ désigne un groupe

- $(CH_2)_w$ - avec w compris entre 1 et 10;

011

5 - CH_2 - CH_2 , un des

10

substituants $-CH_2$ - pouvant être en position ortho, méta ou para ; ou

dans laquelle D désigne un atome d'hydrogène ou un radical C_{1-4} alkyl,

c et d sont des nombres entiers inférieurs à 5 dont l'un peut avoir une valeur égale à 0, tandis que la somme c + d est au moins égale à 1 et au maximum égale à 8,

le radical pouvant contenir au maximum deux doubles liaisons ; ou

30

25

- 21. Composition suivant la revendication 5, caractérisée en ce que $R_{1,v}$ et $R_{2,v}$ du deuxième composé d'ammonium pour un v compris entre 0 et n désignent un radical alkyl inférieur, de préférence -CH $_3$, ou un radical -CH $_2$ -CH $_2$ -OH.
- 22. Composition suivant l'une quelconque des revendications 11 à 20, caractérisée en ce que le rapport en poids du premier composé de formule 1 ayant 10 un poids moléculaire compris entre 1000 et 4500 et du composé de formule 2 ayant un poids moléculaire inférieur à 5000 est compris entre 0,1 et 10, de préférence entre 0,5 et 6.
- 23. Composition suivant la revendication 22, caractérisée en ce que les composés de formule 1 et 2 ont un poids moléculaire compris entre 1000 et 4500, le rapport en poids de ces composés étant d'environ 1.
- 20 24. Procédé de désinfection de liquides, caractérisé en ce qu'on ajoute à ces liquides au moins une composition suivant l'une quelconque des revendications 9 à 23.
- 25. Procédé de désinfection de surfaces infectées, caractérisé en ce qu'on met ces surfaces en contact avec au moins une composition désinfectante suivant l'une quelconque des revendications 9 à 23.
- 26. Procédé de conservation de boissons dans lequel on ajoute auxdites boissons une composition suivant l'une quelconque des revendications 9 à 23.

- 27. Procédé de conservation d'aliments, dans lequel on injecte dans lesdits aliments une composition suivant l'une quelconque des revendications 9 à 23.
- 5 28. Procédé de conservation d'aliments, dans lequel on trempe lesdits aliments dans une composition suivant l'une quelconque des revendications 9 à 23.
- 29. Support traité par une composition suivant 10 l'une quelconque des revendications 9 à 23.
 - 30. Composition fongicide et/ou bactéricide, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un composé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/BE 90/00009

| I. CLAS | SIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several cla | ssification symbols apply, indicate all) | |
|----------------|---|--|--|
| Accordin | to International Patent Classification (IPC) or to both N | lational Classification and IPC | *: |
| Int | C1: C08G 73/02,C07C 211/63,2 A01N 33/12, A23L 3/34, C | 79/12,323/25, 02F_1/50 | 190 |
| II. FIELD | S SEARCHED | , ' | is an experience |
| | Minimum Docum | nentation Searched 7 | |
| Classificati | on System | Classification Symbols | : 1 |
| : | | 4.4 | |
| Int. | C1 ⁵ C08G, C07C, A01N, A2 | 3L, C02F | |
| | | er than Minimum Documentation | |
| | to the Extent that such Documen | its are included in the Fields Samened | |
| | | | |
| III. DOCI | MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | **** | |
| Category * | Citation of Document, 11 with Indication, where a | ppropriate, of the relevant passages 12 | Relevant to Claim No. 13 |
| Α | WO, A, 87/02221 (FABRICOM A 23 April 1987 | AIR CONDITIONING) | #2 |
| Α | US, A, 4217914 (JACQUET et | al.) 19 August 1980 | |
| | | | |
| | 140 | | |
| | | | |
| | | | r |
| | | | : |
| | | | , |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | • | | |
| | • | <i>y</i> | -, |
| | | | |
| | | | ` |
| | | | 6 3 3 4 |
| | | | |
| | | | |
| | categories of cited documents: 10 | "T" later document published after the | t with the application but |
| con | idered to be of particular relevance | cited to understand the principle invention | or theory underlying the |
| | er document but published on or after the international plate | "X" document of particular relevanc cannot be considered novel or | e; the claimed invention |
| "L" doc | ment which may throw doubts on priority claim(s) or the is cited to establish the publication date of another | involve an inventive step | |
| cita | ion or other special reason (as specified) | "Y" document of particular relevance cannot be considered to involve a | in inventive step when the |
| "U" doc oth | ument referring to an oral disclosure, use, exhibition or ir means | document is combined with one ments, such combination being o | or more other such docu- bylous to a person skilled |
| | iment published prior to the international filing date but than the priority date claimed | in the art. "&" document member of the same p | atent family |
| | FICATION | , | |
| | Actual Completion of the International Search une 1990 (13.06.90) | Date of Mailing of this international Sec 04 July 1990 (04.07.9 | |
| | at Searching Authority | | - 1 |
| | | Signature of Authorized Officer | j. |
| EUKU | PEAN PATENT OFFICE | | |

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

BE 9000009

SA 35238

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 26/06/90

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|---------------------|--|--|
| WO-A- 8702221 | 23-04-87 | LU-A- 86123 EP-A- 0250459 JP-T- 63501793 US-A- 4923619 | 02-06-87 07-01-88 21-07-88 08-05-90 |
| US-A- 4217914 | 19-08-80 | LU-A- 70096 LU-A- 71849 BE-A- 829081 CA-A- 1134865 CA-A- 1059436 CH-A- 611156 CH-A- 629177 DE-A- 2521899 DE-A,B,C 2521960 FR-A,B 2270846 FR-A,B 2270851 FR-A,B 2428437 FR-A,B 2458281 GB-A- 1508215 GB-A- 1513672 NL-A- 7505670 NL-A- 7505672 US-A- 4422853 | 13-04-76 05-01-77 14-11-75 02-11-82 31-07-79 31-05-79 15-04-82 04-12-75 08-04-76 12-12-75 11-01-80 27-03-81 02-01-81 19-04-78 07-06-78 18-11-75 18-11-75 27-12-83 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale Nº PCT/BE 90/0000

| I. CLAS! | SEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de | classification sont applicables, les indiqui | or tous) ? | |
|-----------------------------|---|---|--|--|
| Selon le c | lassification internationale des brevets (CIB) ou à la fois | selon la ciasedication patiennie et la CIR | | |
| CIB 5 | C 08 G 73/02. C 07 C 211/ | 63 279/12 222/25 | ************************************** | |
| | A 01 N 33/12, A 23 L 3/34 | , C 02 F 1/50 | | |
| II. DOMA | INES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTI | ÷ | | |
| | | inimale consultée ⁸ | | |
| Système | de classification | Symboles de classification | | |
| | | Symboles by Classification | | |
| CIB | C 08 G, C 07 C, A 01 | N, A 23 L, C 02 F | | |
| **** | Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ? | | | |
| | | | | |
| III. DOCU | MENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS 10 | | <u> </u> | |
| Catégorie * | Identification des documents cités, 11 ave | | | |
| Categorie | des passages pertini | c indication, si nécessaire, ents 12 | Nº des revendications visées 13 | |
| | | | | |
| A | WO, A, 87/02221 (FABRICOM 23 avril 1987 | AIR CONDITIONING) | | |
| | | | | |
| | | - | - | |
| Α | US, A, 4217914 (JACQUET 19 août 1980 | et al.) | | |
| | | | · | |
| | | | e e | |
| | | | | |
| | | | , | |
| | | | | |
| | | | * : | |
| | | | | |
| 1 | - | · | | |
| | | | | |
| j | | | | |
| l | | | | |
| [| • | | 1 | |
| | <u> </u> | • | . 1 | |
| ł | | 1 | | |
| | | % | # | |
| | | | | |
| * Catégori | es spéciales de documents cités: 11 | «Ta document ultérieur publié postérie | urement à la date de dépôt | |
| Cont | iment définissant l'état général de la technique, non ildéré comme particulièrement pertinant | à l'état de la technique pertinent | rite et n'appartenant pas | |
| ≪E> docu | ment antérieur, mais publié à la date de dépôt interna- il ou après cette date | le principe ou la théorie constitu «X» document particulièrement perti | ant la base de l'invention | |
| «L» docu prior autre | imant pouvant jeter un doute sur une revendication de ité ou cité pour déterminer la date de publication d'une i citation ou pour une raison spéciale (telle gu'indiquée) | impliquent une activité inventive «Y» document particulièrement peri | mme nouvelle ou comme | |
| «O» docu une «P» docu | ment se référant à une divulgation orale, à un usage, à exposition ou tous autres moyens | diquée ne peut être ponsidérée activité inventive loraque le docu plusieurs autres documents de m naison étant évidente pour une p | romme impliquant une ment est associé à un ou éma nature, cette combi- | |
| post | rrieurement à la date de priorité revendiquée | < &> document qui fait partie de la mé | | |
| IV. CERTIF | | | | |
| Date à laque achevée | lie la recherche internationale a été effectivement | Date d'expédition du présent rapport de s | echerche internationale | |
| -CHEASE | in 1990 | | | |
| | | 0 4. 07. 90 | 1 | |
| Administrati | on chargée de la recherche internationale | Signature du fonctionseffé sutorisé | | |
| OFF | ICE EUROPEEN DES BREVETS | 170.1 | | |

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.

BE 9000009

SA 35238

7.

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 26/06/90

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

| LU-A- 86123 EP-A- 0250459 JP-T- 63501793 US-A- 4923619 | 02-06-87 07-01-88 21-07-88 |
|--|--|
| | 08-05-90 |
| LU-A- 70096 LU-A- 71849 BE-A- 829081 CA-A- 1134865 CA-A- 1059436 CH-A- 611156 CH-A- 629177 DE-A- 2521899 DE-A,B,C 2521960 FR-A,B 2270846 FR-A,B 2270851 FR-A,B 2428437 FR-A,B 2465478 FR-A,B 2465478 FR-A,B 2458281 GB-A- 1508215 GB-A- 1513672 NL-A- 7505670 NL-A- 7505672 US-A- 4422853 | 13-04-76 05-01-77 14-11-75 02-11-82 31-07-79 31-05-79 15-04-82 04-12-75 08-04-76 12-12-75 12-12-75 11-01-80 27-03-81 02-01-81 19-04-78 07-06-78 18-11-75 18-11-75 27-12-83 |